

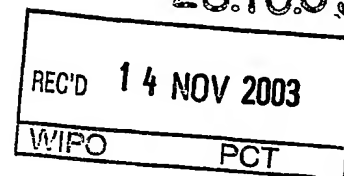
10 / 532316

22 APR 2005

PCT/JP03/13754

28.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-312860
[ST. 10/C]: [JP2002-312860]

出 願 人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

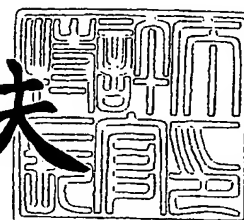
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4439000

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 太田 勇夫

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 谷本 健二

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 高熊 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化セリウム粒子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリウム化合物を常温から昇温して 400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、少なくとも 2～60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を経る酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 2】 2～60℃/時間の昇温速度からなる段階が、常温から昇温して 200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる第 1 段階目の昇温である請求項 1 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 3】 第 1 段階目の昇温の後、2～200℃/時間の第 2 段階目の昇温を行い、400～1200℃の範囲まで加熱する請求項 2 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 4】 400～1200℃の温度範囲に達した後、その温度で 10 分～240 時間保持する請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法に基づきセラミックス製容器中で製造した酸化セリウム粒子からなる粉末であり、該容器内の粉末の表層部と内部との酸化セリウム粒子のガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET 法換算粒子径）の差が、該容器の全体の酸化セリウム粒子の BET 法換算粒子径の平均値に対し 20% 以内にある酸化セリウム粉末。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法に基づき複数のセラミックス製容器中で製造した酸化セリウム粒子からなる粉末であり、該容器間の酸化セリウム粒子がガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET 法換算粒子径）の標準偏差と、BET 法換算粒子径の平均値とが、 $\left[\frac{\text{標準偏差}}{\text{（平均値）}} \right] \times 100$ の割合で 3～10 の範囲にある酸化セリウム粉末。

【請求項 7】 シリカを主成分とする基板の研磨に使用される請求項 5 又は請求項 6 に記載の酸化セリウム粉末から製造される水性酸化セリウムスラリー。

【請求項 8】 シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用

石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨である請求項7に記載の水性酸化セリウムスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、セリウム化合物の焼成方法及びそれによって得られる酸化セリウム粒子に関するものである。本願発明により得られた酸化セリウム粉末から製造されたスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトリソ用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、ガラス製ハードディスク等の研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ用研磨剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】

セリウム化合物水和物を350℃以上500℃以下の温度で焼成して得られた酸化セリウム化合物を、粉碎処理を施し600℃以上の温度で焼成して得られる酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤が開示されている。そして、実施例では400℃で2時間焼成したものをボールミルで粉碎した後、800℃で2時間再焼成して一次粒子径が200nmで、粒子径がそろっているものが得られていると記載されている。（例えば、特許文献1参照。）

一次粒子径の中央値が30～250nmであり粒子径の中央値が150～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤が開示されている。炭酸セリウムを800℃で2時間焼成することにより、一次粒子径の分布の中央値が190nm、比表面積が10m²/gの酸化セリウムが、また炭酸セリウムを700℃で2時間焼成することにより、一次粒子径の分布の中央値が50nm、比表面積が40m²/gの酸化セリウムが得られると記載されている。（例えば、特許文献2参照。）

炭酸セリウムを相対湿度80%以上の高湿度下で、60～100℃の温度範囲

にて加湿加熱処理を行いモノオキシ炭酸セリウムにした後、焼成することを特徴とする酸化第二セリウムの製法が開示されている。比較例に、六角板状の炭酸セリウムを 4 0 0 ℃ で 2 時間焼成して比表面積が $112 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られ、更に 8 0 0 ℃ で 5 時間再焼成するにより $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られていることが記載されている。（例えば、特許文献 3 参照。）

【0003】

【特許文献 1】

特開平 1 0 - 1 0 6 9 9 0 号公報（特許請求の範囲、実施例 1）

【特許文献 2】

特開平 1 0 - 1 5 2 6 7 3 号公報（特許請求の範囲、実施例 1 及び実施例 2）

【特許文献 3】

特開平 7 - 8 1 9 3 2 号公報（特許請求の範囲、比較例）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

酸化セリウム粒子は、シリカを主成分とする基板の研磨剤として広く用いられているが、近年スクラッチなどの表面欠陥がない高品質の研磨面が得られる酸化セリウム研磨剤が強く求められている。一方では生産性を落とさないために研磨速度を維持することも求められている。このためスクラッチ発生の原因となる巨大な一次粒子及び、研磨速度低下の原因となる微細な一次粒子の数を極力減らした酸化セリウム粒子にしなければならない。即ち、酸化セリウム粒子の一次粒子径分布をより一層シャープに制御できる製造方法が求められている。

【0005】

本発明は、酸化セリウムの一次粒子径の分布として、ガス吸着法による比表面積値から換算した B E T 法換算粒子径の分布を調べ、均一な酸化セリウム粒子が得られているのか判断した。

【0006】

原料のセリウム化合物を実生産で焼成する場合、一般的には原料を充填したセラミックス製容器（こう鉢）を 0.5 m^3 以上の電気炉またはガス焼成炉に仕込

み、焼成を行っている。出来るだけ均一に焼成するため、小さなこう鉢を使用するため、焼成炉に仕込むこう鉢の数は、数10個から数100個に及ぶことがある。また大型焼成炉になればなる程、炉内温度分布が大きくなりやすい。このため、全てのこう鉢で均一な酸化セリウム粒子群（ここでは同じBET法換算粒子径を有する酸化セリウム群）を得ることは大変で、これを解決した焼成条件を見出せば、焼成工程での歩留まりが向上し、低コスト化にもつながる。更に、この様にして得られた酸化セリウム粒子群からなる酸化セリウム粉末は、一次粒子径の粒子径分布も狭いため、この酸化セリウム粉末から製造される水性酸化セリウムスラリーは、研磨剤として研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化が可能である。本願発明者は、鋭意検討の結果、室温から400℃～1200℃までの昇温段階で、昇温速度を60℃/時間以下とする段階を経ることにより、こう鉢内の酸化セリウム粉末の表層部と内部のBET換算粒子径の差が小さく、また複数のこう鉢から得られる酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の標準偏差/平均値の割合が3～10以内であるなど、均一なBET法換算粒子径を有する酸化セリウム粉末が得られることが判明し、本願発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、セリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、少なくとも2～60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を経る酸化セリウム粒子の製造方法、

第2観点として、2～60℃/時間の昇温速度からなる段階が、常温から昇温して200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる第1段階目の昇温である第1観点到記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第3観点として、第1段階目の昇温の後、2～200℃/時間の第2段階目の昇温を行い、400～1200℃の範囲まで加熱する第2観点到記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第4観点として、400～1200℃の温度範囲に達した後、その温度で10

分～240時間保持する第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第5観点として、第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の方法に基づきセラミックス製容器中で製造した酸化セリウム粒子からなる粉末であり、該容器内の粉末の表層部と内部との酸化セリウム粒子のガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）の差が、該容器の全体の酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の平均値に対し20%以内にある酸化セリウム粉末、

第6観点として、第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の方法に基づき複数のセラミックス製容器中で製造した酸化セリウム粒子からなる粉末であり、該容器間の酸化セリウム粒子がガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）の標準偏差と、BET法換算粒子径の平均値とが、 $\left[\left(\text{標準偏差} \right) / \left(\text{平均値} \right) \right] \times 100$ の割合で3～10の範囲にある酸化セリウム粉末、

第7観点として、シリカを主成分とする基板の研磨に使用される第5観点又は第6観点に記載の酸化セリウム粉末から製造される水性酸化セリウムスラリー、及び

第8観点として、シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨である第7観点に記載の水性酸化セリウムスラリーである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本願発明はセリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、少なくとも2～60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を経る酸化セリウム粒子の製造方法である。

【0009】

2～60℃/時間の昇温速度からなる段階は第1段目の昇温であり、常温から昇温して200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる。

【0010】

常温とは通常、室温（20℃）であり焼成炉内の温度と室温が等しいものであるが、繰り返し焼成炉を使用する際は、20℃付近まで炉内を冷却させた後に昇温させることが好ましいが、繰り返し焼成炉を使用する実操業では炉内温度が40～50℃付近から昇温させ本願発明を実施することも可能である。

【0011】

本願発明で用いられるセリウム化合物は、レーザー回折法での平均粒子径が数 μm ～数10 μm を有する市販の六角板状の炭酸セリウム水和物を好ましく用いることができる。

【0012】

本願発明において最初の昇温をゆっくり行う理由は、炭酸セリウム水和物を400℃～1200℃で焼成する過程で、80℃前後から脱水反応がゆっくり始まり、140℃～180℃からは脱炭酸反応が始まり、脱炭酸反応と同時に酸化反応が起こり酸化セリウムになる。このため常温からの昇温速度が非常に速い場合、炭酸セリウム水和物の脱水反応が完全に終了しないうちに脱炭酸及び酸化反応が起こり始め、系内には原料である炭酸セリウム水和物（ $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n=6\sim10$ ）に加え、無水炭酸セリウム（ $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ）、オキシ炭酸セリウム（ $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ）及び酸化セリウム（ CeO_2 ）の4成分が混在する。特に炭酸セリウム水和物が、400～1200℃の焼成時まで残存すると、局所的に脱水、脱炭酸及び酸化反応が急激に起こり、酸化セリウムの一次粒子径の異常成長を引き起こす原因になり、不均一な一次粒子径を有する酸化セリウムが得られる。そのため特に、常温から200℃～350℃まではゆっくり昇温することにより、炭酸セリウム水和物の脱水反応を完全に終了させ、350℃以上で炭酸セリウム水和物が残存しないようにすることが必要である。

【0013】

ここで、ゆっくり昇温することは望ましいが、昇温速度が2℃/hrより遅いと、昇温時間が余りにかかりすぎ実用的ではない。そのため実用的には、10℃/hr～30℃/hrの昇温速度がより好ましいと言える。

【0014】

第1段目の昇温で200～350℃の温度範囲に達した後、第2段目昇温に入る。第1段目の昇温で達した温度に1～100時間保持した後、第2段目の昇温を行う方法か、又は第1段目の昇温で達した温度から、連続的に第2段目の昇温に移ることも可能である。

【0015】

第1段階目の昇温の後、2～200℃/時間の第2段階目の昇温を行い、400～1200℃の範囲まで加熱するものである。第2段目の昇温は、第1段目の昇温に比べて同じ昇温速度かそれよりも高い昇温速度である。例えば、第1段目の昇温速度が30℃/時間であれば、第2段目の昇温速度は40℃/時間で行うことができる。第2段目の昇温速度は2～200℃/時間であるが、好ましくは30～150℃/時間である。

【0016】

第2段目の昇温では400～1200℃の範囲に達するまで加熱を行うが、通常は600～1100℃の範囲まで加熱を行う方法で目的の酸化セリウム粒子が得られる。

【0017】

400℃～1200℃焼成での保持時間が10分～240時間である。240時間以上でも差し支えないが、ゆっくり昇温させることで、最高温度での保持時間が60時間以内で酸化セリウムの粒子成長がほぼ終了しているため、保持時間を240時間以上にしても効果は小さいと考えられる。

【0018】

本願発明では上記のセリウム化合物をセラミック製容器（こう鉢）に入れ、焼成炉で焼成を行う。本願発明に用いられる焼成炉は、バッチ式や連続式の電気炉やガス焼成炉を用いる事ができる。

【0019】

セラミックス製容器（こう鉢）の材質は、アルミナ質、ムライト質、ムライトコーディライト質、コーディライト質等が挙げられる。

【0020】

上記製法に基づきセラミックス製容器（こう鉢）中で製造された酸化セリウム

粉末は、該容器内の粉末の表層部と内部との酸化セリウム粒子のガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）の差が、該容器の全体の酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の平均値に対し20%以内にある。

【0021】

セラミックス製容器（こう鉢）内で、酸化セリウム粉末の表層部とは該粉末の空気に接している表面から底部までの深さ方向を基準にして、その深さに対して表面から1/5～1/4の深さを指す。

【0022】

BET法換算粒子径の差がBET法換算粒子径の平均値の20%を超える場合は、酸化セリウム粒子群のBET法換算粒子径の分布が大き過ぎるため好ましくない。

【0023】

上記方法に基づき複数のセラミックス製容器（こう鉢）中で製造された酸化セリウム粉末は、該容器間の酸化セリウム粒子がガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）の標準偏差と、BET法換算粒子径の平均値とが、 $\left[\left(\text{標準偏差} \right) / \left(\text{平均値} \right) \right] \times 100$ の割合で3～10の範囲にある。

【0024】

得られた酸化セリウム粒子のガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）の標準偏差と、BET法換算粒子径の平均値とが、 $\left[\left(\text{標準偏差} \right) / \left(\text{平均値} \right) \right] \times 100$ の割合で10を超えると酸化セリウム粒子群のBET法換算粒子径の分布が大き過ぎるため好ましくない。なお、酸化セリウムのBET法換算粒子径の測定精度を考慮すると、複数のこう鉢から得られた酸化セリウム粒子の上記 $\left[\left(\text{標準偏差} \right) / \left(\text{平均値} \right) \right] \times 100$ の割合が3未満は非現実的であると推定される。

【0025】

上記焼成によって得られる酸化セリウム粒子は、ガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径は10～500 nmであり、走査型電子顕微鏡の観察による一次粒子径は5～800 nmである。

【0 0 2 6】

本願発明では焼成によって得られた酸化セリウムを水性媒体に分散することによって水性の酸化セリウムスラリーを製造することができる。この分散はボールミル、サンドグラインダー、アトライター等の湿式粉碎装置を用いて行うことができる。

【0 0 2 7】

本願発明で得られる水性酸化セリウムスラリーは、レーザー回折法で測定される平均粒子径は50～600 nmの範囲にある。この水性酸化セリウムスラリーは、本願発明で得られた酸化セリウム粉末を酸化セリウムとして10～60重量%で含有するpH 3～11の水性媒体中で、1～72時間にわたり湿式粉碎することにより得られる。

この水性酸化セリウムスラリーは、酸性物質の添加によりpH 1～6に調整することができる。これらの物質としては、硝酸、塩酸、酢酸等が挙げられる。また、水性酸化セリウムスラリーは、塩基性物質の添加によりpH 8～13に調整することができる。これらの塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムの他にエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、及びアンモニア等が挙げられる。

本願発明の水性酸化セリウムスラリーは、水溶性高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤を添加することができる。例えば、ポリビニルアルコール、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩等の水溶性高分子類、オレイン酸アンモニウム、ラウリル酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタアンモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノステアレート等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。これらの添加量としては、酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01～300重量部の割合で

添加することができる。

【0028】

上記の水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板の研磨に使用することができる。この研磨としては、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨が挙げられる。

【0029】

【実施例】

本発明において採用した分析法は下記の通りである。

(1) pH測定

pH計（（株）東亜電波工業製HM-30S）を用いて測定した。

(2) 電気伝導度の測定

電気伝導度計（（株）東亜電波工業製CM-30G）を用いて測定した。

(3) レーザー回折法による平均粒子径の測定

レーザー回折法粒子径測定装置MASTERSIZER2000（MALVERN社製）を用いて平均粒子径を測定した。

(4) ガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）

予め所定の条件で乾燥した試料を窒素吸着法比表面積計（QUANTACHROME社製、MONOSORB MS-16型）を用いて比表面積の値を測定し、その測定値からBET法換算粒子径を計算した。

(5) 走査型電子顕微鏡による炭酸セリウム水和物及び酸化セリウムの一次粒子径の観察

試料を走査型電子顕微鏡（（株）日本電子（株）製、FE-SEM S-4100）にて、その観察試料の電子顕微鏡写真を撮影して一次粒子径を観察した。

(6) 粉末X線回折の測定

粉末X線回折装置（（理学電機（株）製）を用いて、焼成して得られた化合物を同定した。また酸化セリウムのhkl（111）ピークの半値幅を測定し、デバイ・シュラー法によりX線結晶子径を求めた。

(7) 小粒子量の測定方法

純水で固形分 17 重量%に希釈した粉碎スラリー 37 g を 50 ml の遠心管に仕込み 3000 rpm ($G=1000$) で 10 分間遠心分離した後、上澄み液を 22.5 g 採取し、110℃で乾燥して得られた粉末の重量を遠心前のスラリー中の固形分で割り、小粒子量を求めた。この小粒子は、透過型電子顕微鏡で 30 nm より小さい粒子であった。

(8) 大粒子の BET 径粒子径の測定および透過型電子顕微鏡観察

純水で固形分 1.5 重量%に希釈した粉碎スラリー 115 g を 100 ml のガラス製沈降管に仕込み、1 日後、底部から 2 ml のスラリーを回収した。回収したスラリーを所定の条件で乾燥した後、(4) と同様に比表面積値を測定し、BET 法換算粒子径を求めた。またスラリーを乾燥し、粒子の一次粒子径を走査型電子顕微鏡で観察した。

(9) 0.2 μ m 以上の残留パーティクル数の測定

研磨試験したウェハーを洗浄後、パーティクル測定装置 Surfscan 6420 (Tencor 社製) を用いてウェハー 1 枚当りの面上に残留する 0.2 μ m 以上のパーティクル数及びスクラッチ数を測定した。

(10) 研磨試験後の残存酸化膜厚測定

研磨したウェハーの残存酸化膜厚さを酸化膜厚計 NANOSPEC AFT 5100 (NANOSPEC 社製) で測定し、初期酸化膜厚さ (10000 Å) から研磨速度を計算した。

(研磨用組成物の調整)

実験例 1

走査型電子顕微鏡観察で 2 ~ 10 μ m の板状粒子を有し、レーザー回折法の平均粒子径が 38 μ m の炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量%含有していた。) 20 g を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、30℃/時間の昇温速度で室温から 350℃に上げた 10 分後に、ルツボを電気炉から取り出し粉末 (A-1) が 10.2 g 得られた。粉末 (A-1) を X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、また X 線結晶子径は 9.6 nm であった。またこの粉末 (A-1) の比表面積は 163 m^2/g で、ガ

ス吸着法による比表面積から概算した粒子径（以後BET法換算粒子径と記す）は5.1nmであった。

【0030】

ルツボに炭酸セリウム水和物20gを仕込み、同様に30℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた10分後、770℃まで120℃/hrで上げ、770℃で15時間保持した後、冷却し、粉体（B-1）が10g得られた。粉末（B-1）を、粉末X線回折装置で測定したところ酸化セリウムであり、またX線結晶子径は25.8nmであった。粉末（B-1）は、ルツボの表層部と内部では比表面積は異なり、表層部は14.4m²/gで、BET法概算粒子径は58nmであり、内部は16.7m²/gで、BET法概算粒子径は50nmであった。この2粉末のBET法換算粒子径の平均値は、54.0nm、表層部と内部のBET法換算粒子径の差はBET法換算粒子径の平均値に対して15%で、BET換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られた。

【0031】

実験例2

実施例1と同じ炭酸セリウム水和物（CeO₂に換算して50重量%を含有していた。）20gを磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、60℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた10分後に、ルツボを電気炉から取り出し、粉末（A-2）11.6gが得られた。粉末（A-2）を、X線回折装置で測定したところオキシ炭酸セリウムと酸化セリウムの混合物であった。

【0032】

ルツボに炭酸セリウム水和物20gを仕込み、同様に60℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた10分後、770℃まで120℃/hrで上げ、770℃で15時間保持した後、冷却し、粉体（B-2）が10g得られた。粉末（B-2）を、粉末X線回折装置で測定したところ酸化セリウムであり、ルツボの表層部と内部では比表面積は異なり、表層部は12.3m²/gで、BET法概算粒子径は68nmであり、内部は14.9m²/gで、BET法概算粒子径は56nmであった。この2粉末のBET法換算粒子径の平均値は、62.0nm、表層部と内部のBET法換算粒子径の差はBET法換算粒子径の平均値に対

して19%で、BET換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られた。

【0033】

実験例3

実施例1と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有していた。) 20gを各々3個の磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、30℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた後、350℃~770℃まで120℃/hrで上げ、770℃で15時間保持した後、冷却し、粉体 (B-3-1~3) が8.6g得られた。粉末 (B-3-1~3) を、粉末X線回折装置で測定したところ酸化セリウムであり、ルツボの表層部と内部では比表面積は異なり、表層部は各々14.7、14.1、及び13.8 m^2/g で、BET法概算粒子径は各々57、59、及び61 nmであった。内部は各々16.8、16.3、及び16.5 m^2/g で、BET法概算粒子径は各々50、51、及び51 nmであった。表層部と内部をそれぞれ3箇所を測定してその3箇所の平均値はそれぞれ、53.5、55.0、及び56.0 nmであるから、上記3箇所について表層部と内部のBET法換算粒子径の差はBET法換算粒子径の平均値に対して13、15、及び18%であった。

【0034】

表層部と内部をそれぞれ3箇所を測定して合計6箇所からなるBET法換算粒子径の平均値は54.6 nm、標準偏差は4.0 nmであり、〔標準偏差/平均値〕×100の割合は7で、BET換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られた。

【0035】

比較例1

実施例1と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有していた。) 20gを磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、120℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた10分後に、ルツボを電気炉から取り出し粉末 (C-1) が12.4g得られた。粉末 (C-1) を、粉末X線回折装置で測定したところオキシ炭酸セリウムと酸化セリウムに加え、微量の炭

酸セリウム水和物が検出された。

【0036】

ルツボに炭酸セリウム水和物 20 g を仕込み、同様に 120℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に上げた 10 分後、770℃ まで 120℃/hr で上げ、770℃ で 15 時間保持した後、冷却し、粉末 (D-1) が 10 g 得られた。粉末 (D-1) を、X 線回折装置で測定したところ酸化セリウムであり、ルツボの表層部と内部の比表面積はかなり異なり、表層部は $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 111 nm であり、内部は $13.7 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 61 nm であった。この 2 粉末の BET 法換算粒子径の平均値は 86.0 nm、表層部と内部の BET 法換算粒子径の差は BET 法換算粒子径の平均値に対して 58% で、BET 換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粉末が得られた。

【0037】

比較例 2

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有していた。) 20 g を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、480℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に上げた 10 分後に、ルツボを電気炉から取り出し粉末 (C-2) が 14.6 g 得られた。粉末 (C-2) を、粉末 X 線回折装置で測定したところ炭酸セリウム水和物とオキシ炭酸セリウムと酸化セリウムの混合物であった。

【0038】

ルツボに炭酸セリウム水和物 20 g を仕込み、同様に 480℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に上げた 10 分後、770℃ まで 120℃/hr で上げ、770℃ で 15 時間保持した後、冷却し、粉末 (D-2) が 5 g 得られた。粉末 (D-2) を、粉末 X 線回折装置で測定したところ酸化セリウムであり、ルツボの表層部と内部では比表面積はかなり異なり、表層部は $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 154 nm であり、内部は $11.4 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 73 nm であった。この 2 粉末の BET 法換算粒子径の平均値は、113.5 nm、表層部と内部の BET 法換算粒子径の差は BET 法換算粒子径の平

均値に対して 71% で、BET 換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粉末が得られた。

【0039】

実験例 4

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物を 280 mm×237 mm×深さ 97 mm のアルミナ質容器 24 個に各々 3 kg 充填し、0.5 m³ 電気炉に仕込んだ後、60℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に上げ、350℃ で 5 時間保持した。続けて 764℃ まで 120℃/時間の昇温速度で上げ、764℃ で 15 時間保持した。24 個のアルミナ質容器から各々 1.5 kg の粉末が得られ、粉末 X 線回折装置で測定したところ、いずれも酸化セリウムであった。酸化セリウムの 24 サンプルの BET 法換算粒子径を測定したところ、平均値は、57.8 nm、標準偏差は 4.6 nm であり、〔標準偏差/平均値〕×100 の割合は 8 で、BET 換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られた。この酸化セリウム粉末を査型電子顕微鏡観察したところ、20～40 nm の一次粒子径を有する凝集粒子であった。

半径 15 cm×長さ 73 cm のポリエチレンを内張りした SUS 製容器に 1 mm φ の部分安定化ジルコニアビーズ 135 kg を仕込み、ここで得られた酸化セリウム粉末 13.5 kg、純水 27 kg 及び 10% 硝酸 186 g を仕込み、35 rpm で 6 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 重量%、pH 5.3、電気伝導度 47 μm/S の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300℃ で乾燥した粉の BET 法換算粒子径は 37 nm であった。またレーザー回折法の平均粒子径は 175 nm であった。このスラリーの 30 nm より小さい小粒子の割合は 12.6% で、大粒子の BET 換算粒子径は 45.7 nm であった。

【0040】

比較例 3

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物を 280 mm×237 mm×深さ 97 mm のアルミナ質容器 63 個に各々 3 kg 充填し、2 m³ ガス焼成炉に仕込んだ後、120℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に上げ、350℃ で 5 時間保持し

た。続けて750℃まで120℃/時間の昇温速度で上げ、750℃で15時間保持した。63個のアルナ質容器から各々1.5kgの粉末が得られ、いずれも酸化セリウムであった。63サンプルの酸化セリウムのBET法換算粒子径を測定したところ、平均値は、58.5nm、標準偏差は14.0nmであり、〔標準偏差/平均値〕×100の割合は24で、BET換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粒子群が得られた。この酸化セリウム粉末を走査型電子顕微鏡観察したところ、20~40nmの一次粒子径を有する凝集粒子以外に板状炭酸セリウム粒子の形骸粒子及び400nm~500nmの一次粒子も観察された。

半径15cm×長さ73cmのポリエチレンを内張りしたSUS製容器に1mmφの部分安定化ジルコニアビーズ135kgを仕込み、ここで得られた酸化セリウム粉末13.5kg、純水27kg及び10%硝酸186gを仕込み、35rpmで6時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度20重量%、pH4.5、電気伝導度82μm/Sの水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを300℃で乾燥した粉のBET法換算粒子径は40nmであった。またレーザー回折法の平均粒子径は185nmであった。このスラリーの30nmより小さい小粒子の割合は13.9%であった。また大粒子のBET換算粒子径は44.8nmであり、粒子を透過型電子顕微鏡観察したところ、実施例3で認められなかった1μm以上の粗大粒子が観察された。

【0041】

実施例4及び比較例3で得られた水性酸化セリウムスラリーを純水で固形分濃度0.5重量%に希釈し、研磨液を作成した。

【0042】

研磨試験は下記のように行った。

【0043】

被加工物は、TEOS膜付き200mmシリコンウェハー（酸化膜10000Å）を使用した。ラップマスター（株）製の片面研磨機の定盤に発砲ポリウレタン製研磨布（商品名IC-1000溝付き）を貼り付け、これに基板の研磨面を対向させ20kPaの荷重をかけて研磨した。

【0044】

定盤回転数は、毎分50回転であり、スラリー供給量は200ml/分、90秒間研磨した。

【0045】

研磨の後、被加工物を取り出し洗浄した後、残留パーティクル数及び残存酸化膜厚さから研磨速度を測定した。

【0046】

また実施例4及び比較例3の研磨試験における研磨速度、残存パーティクル数の結果を第1表に示す。

【0047】

【表1】

第1表

	研磨速度 (nm/分)	0.2 μ m以上の 残存パーティクル数 (個/ウェハー)	スクラッチ数
実施例4	76	11	少ない
比較例3	77	21	多い

第1表から、実施例4と比較例3を比較した場合、BET法換算粒子径が均一な酸化セリウム粒子から製造した実施例3の方が、残留パーティクル数及びスクラッチ数が少なく、優れた研磨特性が得られるていることがわかる。

【0048】

【発明の効果】

本願発明は、炭酸セリウム水和物の焼成方法及び得られる酸化セリウム粉末に関するものである。本願発明の酸化セリウム粒子から製造される水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイス、ガラス製ハードディスクの研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ研磨剤に有用である。

【 0 0 4 9 】

本願発明で得られる酸化セリウム粒子、及び酸化セリウムスラリーは、工業製品として供給され得るアルミニウムディスクの上に設けられたNi-P等のメッキ層の表面、特にNiが90～92%とPが8～10%からなる組成の硬質Ni-Pメッキ層の表面、酸化アルミニウム層の表面あるいはアルミニウム、その合金、アルマイトの表面、半導体デバイスの、窒化膜、炭化膜、半導体多層配線基板の配線金属等の研磨及び、磁気ヘッド等の最終仕上げ研磨にも使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セリウム化合物の焼成方法及びそれによって得られる酸化セリウム粒子に関する。酸化セリウム粉末から製造されたスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトリソ用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、ガラス製ハードディスク等の研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ用研磨剤として有用である。

【解決手段】 セリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、少なくとも2～60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を経る酸化セリウム粒子の製造方法。2～60℃/時間の昇温速度からなる段階が、常温から昇温して200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる第1段階目の昇温である製造方法。第1段階目の昇温の後、2～200℃/時間の第2段階目の昇温を行い、400～1200℃の範囲まで加熱する製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 8 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

新規登録

東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1
日産化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.